

☐ L1 ANSWER 1 OF 1 HCAPLUS COPYRIGHT 2008 ACS on STN
2-Amino-4-alkylthiazoles and 2-mercapto-4-alkylthiazoles
Sankyo Co., Ltd.

Accession Number

1963:455014 HCAPLUS [Full Text](#)

Source

16 pp.

Patent Information

PATENT NO.	KIND	DATE
FR 1321897		19630322
US 3167564		19650126

Priority Application Information

Application Number	Date
JP	19610513

Abstract

Compds. of the general formula $RCH(X)C \equiv CR'$, where R is an aryl group, R' is an alkyl group, and X is a halogen, are treated with thiourea, and $H_2NCS_2NH_4$, to give the title compds. Thus, a mixture of 5 g. 3-bromo-1-propyne, 6.4 g. thiourea, and 10 mL. 99% EtOH is refluxed for 2 h., the EtOH is distilled, the residue is dissolved in 10 mL. H_2O , and the solution is made alkaline with NaOH. The alkaline solution is extracted with Et₂O, the ether is distilled, and distillation of the residue gives 2.8 g. 2-amino-4-methylthiazole, b.p. 110°; picrate m. 228° (decomposition). Similarly prepared are I (Z,R,R', and m.p. given): NH₂, PhCH₂, H, 92-3° (C₆H₆); NH₂, p-ClC₆H₄CH₂, H, 146° (C₆H₆); NH₂, Me, Ph, 163° (C₆H₆); NH₂, p-ClC₆H₄CH₂, H, 146° (C₆H₆); NH₂, Me, Ph, 163° (C₆H₆); NH₂, Me, p-ClC₆H₄, 188.5-9° (C₆H₆); NH₂, Me, 1-C₁₀H₇, 160-1° (C₆H₆); NH₂, PhCH₂, Ph, 137.5-9° (C₆H₆); NH₂, Bu, H, -[picrate m. 180-2° (EtOH)]; NH₂, p-O₂NC₆H₄CH₂, H, 172° (C₆H₆); NH₂, Me, p-MeOC₆H₄, 187-8° (C₆H₆); MeS, Me, H, - (b.p. 68°) (picrate m. 123-4°); SH, Me, Me, 152-3° (EtOAc); MeS, PhCH₂, H, - (b.p. 120-5°) (picrate m. 201°); SH, Et, H, 87° (EtOAc); SH, Bu, H, -; MeS, Me, Ph, - (b.p. 90-100°); SH, Bu, Et, -; SH, PhCH₂, Ph, 164°.

Graphics

For diagram(s), see printed CA Issue.

BREVET D'INVENTION

P.V. n° 897.244

N° 1.321.897

Classification internationale :

C 07 d

Procédé de fabrication de dérivés di-substitués du thiazole.

Société dite : SANKYO COMPANY LIMITED résidant au Japon.

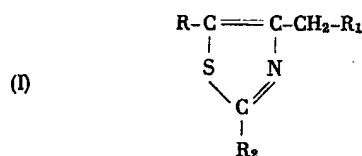
Demandé le 11 mai 1962, à 14^h 17^m, à Paris.

Délivré par arrêté du 11 février 1963.

(Bulletin officiel de la Propriété industrielle, n° 12 de 1963.)

(2 demandes de brevets déposées au Japon le 13 mai 1961, sous les n° 16.406/1961
et 16.408/1961, au nom de la demanderesse.)

La présente invention concerne un nouveau procédé de fabrication de dérivés du thiazole et plus particulièrement des dérivés 2,4-disubstitués du thiazole, de formule :



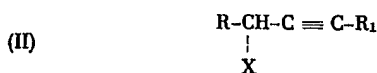
où R appartient au groupe comprenant un atome d'hydrogène, ou des radicaux phényles ou naphtyles, substitués ou non, R₁, appartient au groupe comprenant un atome d'hydrogène, les radicaux alkyles inférieurs de 1 à 8 atomes de carbone ou des radicaux phényles ou naphtyles substitués ou non, et R₂ est un radical du groupe des radicaux amino- ou mercapto.

Parmi les radicaux phényles substitués ou non, on peut citer les radicaux : phényle, phényle halogène comme par exemple *p*-chlorophényle et *p*-bromophényle, phényle alkyle comme par exemple *p*-méthyl-phényle et *p*-éthyl-phényle, phényle alkoxy-substitué comme par exemple *p*-méthoxy-phényle et *p*-éthoxy-phényle, *p*-nitrophényle et autres radicaux semblables.

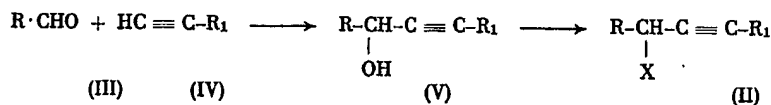
Un grand nombre de procédés sont connus à ce jour pour préparer les dérivés des 2-amino- ou 2-mercapto-thiazoles, mais ils laissent beaucoup à désirer.

Parmi ces procédés, celui décrit par J.R. Byers et J.B. Dickey dans *Org. Syntheses* 19, 10 (1939), ou celui décrit dans *J. Org. Chem.* 6, 764 (1941) sont parmi les meilleurs. Il est cependant difficile, en général, d'obtenir à l'état pur, les α -halocétone qui servent de matières de départ.

La présente invention permet de préparer les dérivés des thiazoles 2,4-disubstitués, de formule I, selon un procédé industriel nouveau, techniquement simple. On prépare, selon l'invention, les dérivés du 2-amino ou 2-mercapto-thiazole, en faisant réagir les dérivés α -halogéno-acétyléniques de formule :

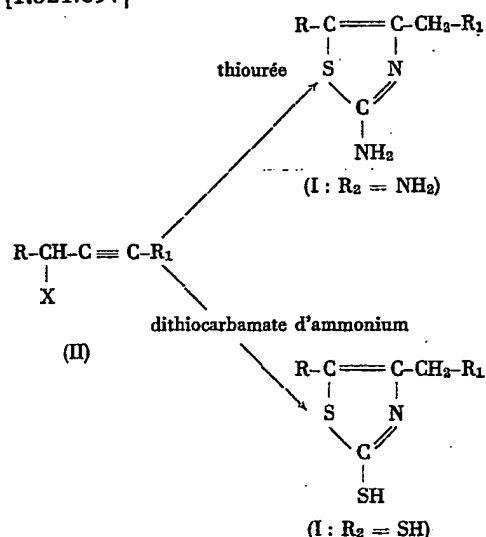


où R et R₁ ont la même signification que précédemment et X est un atome d'halogène, avec la thiourée ou le dithiocarbamate d'ammonium. L'emploi du composé de formule II comme matière de départ, est particulièrement avantageux, car on peut l'obtenir à l'état pur en faisant réagir des composés aldéhydriques (III) avec des composés acétyléniques (IV) pour former des α -acétylène alcools (V) qu'on fait réagir à leur tour avec des agents d'halogénéation comme le tribromure ou le trichlorure de phosphore ou le chlorure de thionyle, selon le schéma suivant :



où R, R₁, et X ont la même signification que précédemment.

Le procédé de l'invention peut être représenté par les équations chimiques suivantes :



On prépare les dérivés des 2-amino-thiazoles (I : R₂ = NH₂), à partir des dérivés α-halogéno-acétyléniques (II), par réaction avec la thiourée, de la façon suivante : on chauffe les réactifs à reflux dans un solvant organique inerte comme le méthanol aqueux ou non, l'éthanol, aqueux ou non, l'acétone et autres solvants semblables. On utilise les réactifs dans le rapport d'environ 1 à 2 moles de thiourée par mole du dérivé α-halogéno-acétylénique et la durée de la réaction est d'environ 1 à 20 heures.

Après la fin de la réaction, on isole du mélange réactionnel, le produit de la réaction, selon les méthodes usuelles. On peut, par exemple, après fin de la réaction, chasser le solvant organique par distillation, laver le résidu par une solution alcaline aqueuse, comme la soude, la potasse, le carbonate de sodium ou de potassium, aqueux, puis extraire la base libre résiduelle avec un solvant organique comme l'éther éthylique ou le chloroforme. On chasse ensuite le solvant de l'extrait, et on distille le résidu ou on le cristallise, pour obtenir le produit cherché.

On prépare les 2-mercapto-thiazoles (I : R₂ = SH) à partir des dérivés α-halogénoacétyléniques (II), par réaction avec le dithiocarbamate d'ammonium, de la façon suivante : on chauffe les réactifs à reflux dans un solvant organique inerte comme le méthanol, aqueux ou non, l'éthanol, aqueux ou non ou l'acétone. On utilise généralement les réactifs dans le rapport d'une mole par mole de dérivé α-halogénoacétylénique et la durée de la réaction est d'environ 10 minutes à une heure.

Après la fin de la réaction, on isole le produit obtenu du milieu réactionnel, selon les méthodes usuelles. On peut, par exemple, après la fin de la réaction, filtrer le sel minéral qui précipite, chasser le solvant organique du filtrat et purifier le résidu. Pour effectuer cette purification, on fait cristalliser

le résidu, s'il est solide, dans un solvant organique, ou, si le résidu est une substance huileuse, on le traite en solution dans le méthanol par l'iodure de méthyle et on distille le méthyl-mercapto-thiazole ainsi obtenu.

Parmi les dérivés α-halogéno-acétyléniques, de formule II, convenant comme matière première selon le procédé de l'invention, on peut citer les

3-bromo-1-propyne;
 1-bromo-2-hexyne;
 3-bromo-1-phényl-1-propyne;
 3-bromo-1- (p-chlorophényl) -1-propyne;
 3-bromo-1- (p-nitrophényl) -1-propyne;
 3-chloro-3-phényl-1-propyne;
 3-chloro-1,3-diphényl-1-propyne;
 3-chloro-3- (p-chlorophényl) -1-propyne;
 3-chloro-3- (p-méthoxyphényl) -1-propyne;
 3-chloro-3- (α-naphtyl)-1-propyne;
 3-bromo-1- (p-tolyl)-1-propyne;
 3-bromo-1- (α-naphtyl)-1-propyne;
 3-chloro-3-phényl-1- (p-chlorophényl) -1-propyne;
 3-chloro-3- (p-méthoxyphényl) -1- (p-nitrophényl)-1-propyne;
 3-chloro-3- (α-naphtyl) -1-phényl-1-propyne;
 1-bromo-2-butyne;
 3-bromo-1-butyne;
 3-bromo-4-octyne;
 3-bromo-1-phényl-1-butyne;
 1-chloro-1-phényl-2-hexyne.

On transforme ces dérivés α-halogéno-acétyléniques, selon le procédé de l'invention, en les dérivés suivants de thiazole :

2-amino-4-méthylthiazole;
 2-amino-4-n-butylthiazole;
 2-amino-4-benzylthiazole;
 2-amino-4- (p-chlorobenzyl) thiazole;
 2-amino-4- (p-nitrobenzyl) thiazole;
 2-amino-4-méthyl-5-phénylthiazole;
 2-amino-4-benzyl-5-phénylthiazole;
 2-amino-4-méthyl-5- (p-chlorophényl) thiazole;
 2-amino-4-méthyl-5- (p-méthoxyphényl) thiazole;
 2-amino-4-méthyl-5- (α-naphtyl) thiazole;
 2-amino-4- (p-méthyl-benzyl) thiazole;
 2-amino-4- (α-naphtyl méthyl) thiazole;
 2-amino-4- (p-chlorobenzyl) -5-phénylthiazole;
 2-amino-4- (p-nitrobenzyl) -5- (p-méthoxyphényl) thiazole;
 2-amino-4-benzyl-5- (α-naphtyl) thiazole;
 2-mercapto-4-éthylthiazole;
 2-mercapto-4,5-diméthylthiazole;
 2-mercapto-4-butyl-5-éthylthiazole;
 2-mercapto-4-benzyl-5-méthylthiazole;
 2-mercapto-4-butyl-5-phénylthiazole.

L'invention sera mieux comprise à la lecture de la description détaillée qui suit, qui représente, à titre d'exemples non limitatifs, plusieurs modes de réalisation de l'invention.

Exemple 1. — Préparation du 2-amino-4-méthyl-

thiazole. — On chauffe à reflux au bain-marie bouillant, pendant 2 heures, un mélange de 5 g de 3-bromo-1-propyne, 6,4 g de thiourée et 10 cm³ d'éthanol à 99 %. Après élimination de l'éthanol par distillation, on dissout le résidu dans 100 cm³ d'eau, on rend la solution alcaline avec de la soude caustique et on extrait à l'éther éthylique. On dessèche l'extrait éthéré sur de la soude solide, on élimine l'éther par distillation et on distille le résidu sous pression réduite. On obtient ainsi 2,8 g (50 % de la quantité théorique) du produit cherché qui est une substance huileuse bouillant à 110 °C sous 8 mm Hg et donne un picrate fondant à 228 °C avec décomposition.

L'analyse donne :

pour C₁₁H₉O₇N₄S :

Théorique : C : 35,00; H : 2,62; N : 20,41

Trouvé : C : 34,97; H : 2,88; N : 20,38

Exemple 2. — Préparation du 2-amino-4-benzylthiazole. — On chauffe à reflux au bain-marie bouillant, pendant 2 heures, un mélange de 10 g de 3-bromo-1-phényl-1-propyne, 8,6 g de thiourée et 40 cm³ d'éthanol à 99 %. Lorsque la réaction est terminée, on traite le mélange comme décrit dans l'exemple 1 et on obtient une substance cristalline brute que l'on fait recristalliser dans du benzène, pour obtenir des aiguilles blanches fondant à 92-93 °C, avec un rendement : 48 %.

L'analyse donne :

pour C₁₀H₁₀N₂S :

Théorique : C : 63,15; H : 5,26; N : 14,73

Trouvé : C : 63,28; H : 5,49; N : 14,56

Exemple 3. — Préparation du 2-amino-4-(p-chlorobenzyl)-thiazole. — On chauffe à reflux pendant 2 heures un mélange de 3 g de 3-bromo-1-(p-chlorophényl)-1-propyne, 1,5 g de thiourée et 7 cm³ d'éthanol à 99 %. On élimine l'éthanol par distillation et on traite le résidu comme décrit dans l'exemple 1, pour obtenir une substance cristalline brute. Une recristallisation dans le benzène donne 1,5 g (35 % de la quantité théorique) du produit cherché sous forme d'aiguilles blanches fondant à 146 °C.

L'analyse donne :

pour C₁₀H₉N₂SCl :

Théorique : C : 53,45; H : 4,02; N : 12,50

Trouvé : C : 53,48; H : 4,21; N : 12,07

Exemple 4. — Préparation du 2-amino-4-méthyl-5-phénylthiazole. — On chauffe à reflux pendant 2 heures un mélange de 5 g de 3-chloro-3-phényl-1-propyne, 3 g de thiourée et 10 cm³ d'éthanol à 99 %. On traite le mélange comme décrit dans l'exemple 1 et on obtient un produit brut que l'on fait recristalliser dans du benzène. On obtient ainsi 4 g (63,3 % de la quantité théorique) du produit cherché, fondant à 163 °C.

L'analyse donne :

pour C₁₀H₁₀N₂S :

Théorique : C : 63,28; H : 5,23; N : 14,66

Trouvé : C : 63,39; H : 5,23; N : 14,63

Exemple 5. — Préparation du 2-amino-4-méthyl-5-(p-chlorophényl) thiazole. — On chauffe à reflux pendant 2 heures un mélange de 5 g de 3-chloro-3-(p-chlorophényl) - 1 - propyne, 3 g de thiourée et 10 cm³ d'éthanol à 99 %. Après élimination de l'éthanol par distillation, on rend le résidu alcalin avec une solution aqueuse de soude et on extrait à l'éther éthylique. On dessèche l'extrait sur du carbonate de potassium anhydre, on chasse l'éther par distillation et on fait recristalliser la substance cristalline brute obtenue dans du benzène. On obtient ainsi 2,7 g (45,5 % de la quantité théorique) du produit cherché, fondant à 188,5-189 °C.

L'analyse donne :

pour C₁₀H₉N₂SCl :

Théorique : C : 53,45; H : 4,02; N : 12,50

Trouvé : C : 53,51; H : 4,00; N : 12,21

Exemple 6. — Préparation du 2-amino-4-méthyl-5-(α-naphtyl) thiazole. — On chauffe à reflux pendant 2 heures un mélange de 5 g de 3-chloro-3-(α-naphtyl)-1-propyne, 2,8 g de thiourée et de 10 cm³ d'éthanol à 99 %. On traite le mélange comme décrit dans l'exemple 1. On fait recristalliser le produit obtenu dans du benzène et on obtient 1,2 g du produit cherché, fondant à 160-161 °C.

L'analyse donne :

pour C₁₄H₁₂N₂S :

Théorique : C : 70,00; H : 5,00; N : 11,66

Trouvé : C : 70,45; H : 4,97; N : 11,87

Exemple 7. — Préparation du 2-amino-4-benzyl-5-phénylthiazole. — On chauffe à reflux pendant 2 heures un mélange de 3-chloro-1,3-diphényl-1-propyne, 2,5 g de thiourée et 20 cm³ d'éthanol à 99 %. On élimine l'éthanol par distillation, on rend le résidu alcalin avec de la soude et on extrait à l'éther éthylique. On dessèche l'extrait sur du carbonate de potassium anhydre, on élimine l'éther par distillation et on fait recristalliser le résidu dans du benzène pour obtenir 5 g (87 % de la quantité théorique) du produit recherché, fondant à 137,5-139 °C.

L'analyse donne :

pour C₁₆H₁₄N₂S :

Théorique : C : 72,25; H : 5,26; N : 10,55

Trouvé : C : 72,46; H : 5,08; N : 10,64

Exemple 8. — Préparation du 2-amino-4-n-butylthiazole. — On chauffe à reflux pendant 15 heures un mélange de 10 g de 1-bromo-2-hexyne, 6 g de thiourée et 30 cm³ d'éthanol à 99 %. On traite le mélange comme décrit dans l'exemple 1, puis on reprend le produit brut obtenu par une solution alcoolique d'acide picrique. On obtient 0,5 g d'un picrate cristallin jaune du produit recherché, qui fond à 180-182 °C après recristallisation dans l'éthanol.

L'analyse donne :

pour C₇H₁₂N₂S. C₆H₃O₇N₃ :

Théorique : C : 39,6 ; H : 3,96; N : 18,46

Trouvé : C : 39,55; H : 3,87; N : 18,25

Exemple 9. — Préparation du 2-amino-4- (*p*-nitrobenzyl) thiazole. — On chauffe à reflux pendant 2 heures un mélange de 3,1 g de 3-bromo-1- (*p*-chlorophényl)-1-propyne, 3 g de thiourée et 30 cm³ d'éthanol à 99 %. On élimine l'éthanol par distillation, on traite le résidu comme décrit dans l'exemple 1 et on fait recristalliser dans du benzène. On obtient (1,7 g 56 % de la quantité théorique) du produit recherché, en aiguilles jaune pâle fondant à 172 °C.

L'analyse donne :

pour C₁₀H₉N₃O₂S :

Théorique : C : 51,06; H : 3,83; N : 17,83

Trouvé : C : 50,98; H : 3,78; N : 17,66

Exemple 10. — Préparation du 2-amino-4-méthyl-5- (*p*-méthoxyphényl) thiazole. — On chauffe à reflux pendant 2 heures un mélange de 18 g de 3-chloro-3- (*p*-méthoxyphényl)-1-propyne, 10 g de thiourée et 15 cm³ d'éthanol à 99 %. On élimine l'éthanol par distillation, on traite le résidu comme décrit dans l'exemple 1 et on fait recristalliser la substance cristalline brute dans du benzène. On obtient 16,5 g (75 % de la quantité théorique) du produit recherché, en aiguilles blanches fondant à 187-188 °C.

L'analyse donne :

pour C₁₁H₁₂N₂OS :

Théorique : C : 60,00; H : 5,45; N : 12,73

Trouvé : C : 59,81; H : 5,50; N : 12,65

Exemple 11. — Préparation du 2-méthylmercapto-4-méthylthiazole. — A un mélange de 10 g de dithiocarbamate d'ammonium et de 40 cm³ d'éthanol anhydre, on ajoute goutte à goutte 10 g de 3-bromo-1-propyne et on chauffe le mélange à reflux pendant 45 minutes. On filtre les précipités et on ajoute au filtrat 8 g d'iodure de méthyle. On laisse reposer le filtrat pendant 3 heures, on chasse l'éthanol par distillation et on traite le résidu par une solution aqueuse de soude. On extrait à l'éther éthylique la substance huileuse qui se sépare, on dessèche l'extrait sur carbonate de potassium, on élimine l'éther par distillation et on distille le résidu sous pression réduite. On obtient 1,3 g du produit recherché, bouillant à 68 °C sous 3 mm Hg. Il donne un picrate fondant à 123-124 °C.

L'analyse du picrate donne :

Théorique : C : 40,35; H : 3,03; N : 17,12

Trouvé : C : 40,55; H : 3,23; N : 17,09

Exemple 12. — Préparation du 2-mercapto-4,5-diméthylthiazole. — On chauffe à reflux au bain-marie bouillant pendant 1 heure un mélange de 2,5 g de 3-bromo-1-butyne, 3 g de dithiocarbamate d'ammonium et 7 cm³ d'éthanol anhydre. On filtre le bromure d'ammonium qui précipite, on élimine l'éthanol par distillation du filtrat et on fait recristalliser ce résidu dans de l'acétate d'éthyle. On obtient le produit recherché, fondant à 152-153 °C.

L'analyse donne :

pour C₅H₇NS₂ :

Théorique : C : 41,32; H : 4,83; N : 9,67

Trouvé : C : 41,41; H : 4,92; N : 9,60

Exemple 13. — Préparation du 2-méthylmercapto-4-benzylthiazole. — On chauffe à reflux au bain-marie bouillant pendant 45 minutes un mélange de 7,1 g de 3-bromo-1-phényl-1-propyne, 4 g de dithiocarbamate d'ammonium et 20 cm³ d'éthanol anhydre. On filtre les précipités qui se forment, on ajoute 2,6 g d'iodure de méthyle au filtrat et on laisse reposer le mélange à la température ambiante pendant 48 heures. On ajoute de l'eau et de la soude au mélange, et on extrait à l'éther éthylique la substance huileuse qui se sépare. On dessèche l'extrait sur carbonate de potassium, on chasse l'éther par distillation et on distille le résidu sous pression réduite pour obtenir le produit recherché, qui bout à 120-125 °C sous 0,08 mm Hg. Il donne un picrate fondant à 201 °C.

L'analyse donne :

pour C₁₁H₁₁NS₂. C₆H₅O₇N₃ :

Théorique : C : 45,35; H : 3,11; N : 24,88

Trouvé : C : 45,10; H : 3,08; N : 24,59

Exemple 14. — Préparation du 2-mercapto-4-éthylthiazole. — A un mélange de 11 g de dithiocarbamate d'ammonium et de 40 cm³ d'éthanol anhydre, on ajoute goutte à goutte 13,3 g de 1-bromo-2-butyne et on chauffe le mélange à reflux au bain-marie bouillant pendant 1 heure. On filtre les précipités formés, on chasse l'éthanol par distillation et on fait recristalliser le résidu dans l'acétate d'éthyle. On obtient 8,5 g (59,5 % de la quantité théorique) du produit recherché, fondant à 87 °C.

L'analyse donne :

pour C₅H₇NS₂ :

Théorique : C : 41,95; H : 4,89; N : 9,78

Trouvé : C : 42,05; H : 4,90; N : 9,74

Exemple 15. — Préparation du 2-mercapto-4-butythiazole. — A un mélange de 10,6 g de dithiocarbamate d'ammonium et de 40 cm³ d'éthanol anhydre, on ajoute goutte à goutte 10 g de 1-bromo-2-hexyne et on chauffe le mélange à reflux au bain-marie bouillant pendant 1 heure. On traite le mélange comme décrit dans l'exemple 14 et on obtient 5 g (47 % de la quantité théorique) du produit recherché.

L'analyse donne :

pour C₈H₁₃NS₂ :

Théorique : C : 51,89; H : 7,03; N : 7,55

Trouvé : C : 51,69; H : 6,97; N : 7,60

Exemple 16. — Préparation du 2-méthylmercapto-4-méthyl-5-phénylthiazole. — A un mélange de 11 g de dithiocarbamate d'ammonium et de 40 cm³ d'éthanol anhydre, on ajoute goutte à goutte 15 g de 3-chloro-3-phényl-1-propyne et on chauffe le mélange à reflux au bain-marie bouillant pendant

45 minutes. On filtre les précipités formés et on ajoute 14 g d'iodure de méthyle au filtrat. On laisse reposer le filtrat pendant 3 heures, on élimine l'éthanol par distillation et on traite le résidu avec une solution aqueuse de soude; on extrait ensuite à l'éther éthylique la substance huileuse qui s'est séparée. On dessèche l'extrait sur du carbonate de potassium, on élimine l'éther par distillation et on distille le résidu sous pression réduite pour obtenir 16,8 g (76 % de la quantité théorique) du produit recherché, qui bout à 90-100 °C sous 0,05 mm de Hg. L'analyse donne :

pour $C_{11}H_{11}NS_2$:

Théorique : C : 59,72; H : 4,97; N : 6,33

Trouvé : C : 60,22; H : 4,89; N : 6,05

Exemple 17. — Préparation du 2-mercapto-4-butyl-5-éthylthiazole. — A un mélange de 11 g de dithiocarbamate d'ammonium et de 50 cm³ d'éthanol anhydre, on ajoute goutte à goutte 19 g de 3-bromo-4-octyne et on chauffe le mélange à reflux au bain-marie bouillant pendant 1 heure. On traite le mélange comme décrit dans l'exemple 14 pour obtenir 12,5 g (62,2 % de la quantité théorique) du produit recherché.

L'analyse donne :

pour $C_9H_{15}NS_2$:

Théorique : C : 53,72; H : 7,46; N : 6,96

Trouvé : C : 53,82; H : 7,52; N : 6,85

Exemple 18. — Préparation du 2-mercapto-4-benzyl-5-phénylthiazole. — A un mélange de 5 g de dithiocarbamate d'ammonium et de 30 cm³ d'éthanol anhydre, on ajoute goutte à goutte 10 g de 3-chloro-1,3-diphényl-1-propyne (bouillant à 90-100 °C sous $8,5 \times 10^{-4}$ mm de Hg) et on chauffe le mélange à reflux au bain-marie bouillant pendant 1 heure. On traite le mélange comme décrit dans l'exemple 14 pour obtenir 9,5 g (76 % de la quantité théorique) du produit recherché, qui fond à 164 °C. L'analyse donne :

pour $C_{18}H_{13}NS_2$:

Théorique : C : 67,87; H : 4,59; N : 4,95

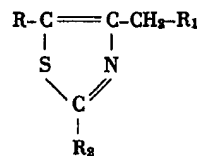
Trouvé : C : 68,02; H : 4,63; N : 4,89

Bien entendu, l'invention n'est nullement limitée aux exemples décrits, elle est susceptible de nombreuses variantes, accessibles à l'homme de l'art, suivant les applications envisagées et sans s'écarter pour cela de l'esprit de l'invention.

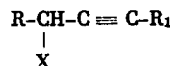
RÉSUMÉ

L'invention a pour objet :

1° Un procédé de fabrication d'un composé de formule :



où R appartient au groupe comprenant l'hydrogène et les radicaux phényle et naphthyle, substitués et non substitués, R_1 appartient au groupe comprenant l'hydrogène, les radicaux alkyle inférieurs de 1 à 8 atomes de carbone et les radicaux phényle et naphthyle substitués et non substitués, et R_2 est un radical du groupe des radicaux amino- et mercapto, ledit procédé consistant à faire réagir un composé de formule :



où R et R_1 ont la même signification que précédemment et X est un atome d'halogène, avec un composé du groupe comprenant la thiourée et le dithiocarbamate d'ammonium;

2° Un mode de mise en œuvre du procédé décrit en 1° dans lequel R_2 est un groupe NH_2 et le réactif la thiourée;

3° Un autre mode de mise en œuvre du procédé décrit en 1° dans lequel R_2 est un groupe SH et le réactif le dithiocarbamate d'ammonium;

4° A titre de produit industriel nouveau tout composé préparé suivant un procédé tel que décrit en l'un quelconque des paragraphes précédents du présent résumé.

Société dite :

SANKYO COMPANY LIMITED

Par procuration :

Cabinet S. GUERBILSKY